

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Preparação de ligas binárias e ternárias de Pt, W e Os para a oxidação de metanol em células a combustível de baixa temperatura

Érica de Camargo Bortholin

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico Química).

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos
2006

A você mamãe, que tão cedo partiu...

*“Todo mundo é capaz de dominar uma dor, exceto que a sente”
William Shakespeare*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez, pelo apoio e pelos valiosos ensinamentos proporcionados ao longo deste trabalho.

À FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida (processo 02/08028-7) e pelo apoio financeiro, de grande importância para a realização do trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas, desde os tempos da graduação.

A todos os professores e funcionários que de uma forma ou de outra auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho e aos técnicos do laboratório de eletroquímica do IQSC-USP, Janete, Jonas e Valdecir que sempre foram muito solícitos para ajudar nas dificuldades.

Ao meu pai e meus irmãos pelo apoio e carinho

Meu agradecimento especial aos meus amigos verdadeiros, que estiveram ao meu lado dando apoio e força quando mais precisei...

A todos os meus colegas de laboratório, e do Instituto que de uma forma ou outra auxiliaram nas infindáveis discussões científicas...

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
CAPÍTULO I.....	10
I – Introdução	10
I -1. Células a combustível	13
I -1.1. Células a Combustível de Membrana de troca de prótons (Próton Exchange Membrane Cells, PEMFC)	14
I –6. Eletrodo de Difusão (ED).....	26
I -7. Determinação do Tamanho Médio dos cristalitos	27
CAPÍTULO II.....	30
II -2. Redução por ácido fórmico (Método do ácido fórmico, MAF)	30
II -6. Célula Eletroquímica	34
II -7. A Célula Eletroquímica Para Medidas de Absorção de Raios X.	35
II –9. Experimentos em células a combustível unitárias	37
II –9.1. Avaliação dos materiais em células a combustível unitárias.....	37
II –9.2. Preparação dos materiais e eletrodos de difusão de gás (EDG).....	38
II –9.2.1. Tratamento do tecido de grafite.	38
II –9.2.2. Preparação da camada difusora dos eletrodos de difusão (ED).....	38
II – 9.2.3. Preparação da camada catalítica dos ED.	39
II –9.2.4. Tratamento das membranas de Nafion [®]	40
II –9.3. Experimentos na célula a combustível.....	40
II –9.3.1. Montagem da célula unitária.....	40
II –5.3.2. Sistemática das medidas.	43
CAPÍTULO III	44
III- Resultados e Discussão	44
Caracterização Eletroquímica das ligas preparadas por MAF.....	53
Caracterização eletroquímica dos catalisadores preparados pelo MB.....	62
Experimentos de XANES	67
Experimentos em célula a combustível	74
IV- Conclusões	76
V - Referências	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível de metanol usando eletrólito ácido	17
Figura 2 : Esquema do conjunto membrana e eletrodos	17
Figura 3 - Diagrama esquemático do eletrodo de disco rotatório/camada fina porosa	33
Figura 4 - Representação esquemática da célula utilizada	34
Figura 5 - Célula eletroquímica para as medidas de absorção de raios	35
Figura 6 - Sistema usado para realizar experimentos em uma célula operando com Metanol/O ₂	41
Figura 7 - Difratoogramas de raios-X para as ligas Pt/C 20% E-TEK e PtW/C nas composições nominais de 90:10,80:20,75:25; preparadas pelo MAF	47
Figura 8 - Difratoogramas de raios-X para as ligas Pt/C 20% E-TEK e PtOs/C nas composições nominais de 90:10,85:15,80:20; preparadas pelo MAF	47
Figura 9 - Difratoogramas de raios-X para as ligas PtRuW/C, PtOs/C, PtW/C, PtRuOsW/C, PtWOs/C preparadas pelo MB.	48
Figura 10 – Imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a liga PtW/C 90:10 (MAF).	49
Figura 11 - Histograma para a liga Pt/C, preparada através do MAF.	50
Figura 12 – Histogramas para as ligas de PtOs/C, nas composições 90:10, 85:15 e 80:20, preparadas através do MAF.	50
Figura 13 - Histogramas para as ligas PtW/C nas composições 90:10, 80:20 e 70:30, preparadas através do MAF.	51
Figura 14 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtW/C na composição nominal 90:10, preparada através do MAF. Medidas realizadas em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s.	53
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtW/C nas composições nominais 90:10, 80:20 e 70:30 preparadas pelo MAF. Experimentos realizados em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s.	54
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para a liga Pt-W nas composições nominais 90:10, 80:20 e 70:30 com velocidade de varredura de 2 mV/s em meio H ₂ SO ₄ 0,5M sem metanol.	55
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtOs/C nas composições nominais 90:10, 85:15 e 80:20 preparados pelo MAF. Medidas realizadas em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s	56
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtRuW/C na composição nominal 75:15:10 preparadas através do MAF. Medidas realizadas em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s	57
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtW/C (MAF) na composição nominal 90:10 com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL ⁻¹ , 0,5 molL ⁻¹ e 1,0 molL ⁻¹ .	59
Figura 20 - Gráfico construído com os valores obtidos através da técnica de cronoamperometria, realizada em meio H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ sem metanol e com metanol para a liga PtW/C (MAF) nas concentrações 0,1 molL ⁻¹ , 0,5 molL ⁻¹ e 1,0 molL ⁻¹ , durante um intervalo de tempo de 1800 s.	60
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C E-TEK e Pt-Os/C nas composições nominais 90:10 e 80:20 preparados pelo MAF; velocidade de	61

- varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5 molL⁻¹, com metanol 0,1 molL⁻¹.
- Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtW/C preparada pelo MB, na composição nominal 90:10 com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1,0M 62
- Figura 23 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtOs/C 50:50 preparada através do MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5 molL⁻¹ sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL⁻¹, 0,5 molL⁻¹ e 1,0 molL⁻¹. 63
- Figura 24 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtWOs/C 60:30:10 preparada através do MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5 molL⁻¹ sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL⁻¹, 0,5 molL⁻¹ e 1,0 molL⁻¹ 64
- Figura 25 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtRuWOs/C 60:20:10:10 preparada pelo MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL⁻¹, 0,5 molL⁻¹ e 1,0 molL⁻¹. 65
- Figura 26 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtRuW/C 50:30:20, preparada pelo MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1,0M. 66
- Figura 27 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga PtOs/C 80:20 MAF a diferentes potenciais, T = 25°C. 67
- Figura 28 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga Pt/C MAF a diferentes potenciais, T = 25°C. 68
- Figura 29 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga PtW/C 75:25 a diferentes potenciais, T = 25°C. 69
- Figura 30 – Espectro XANES na borda L₁ do W para a liga PtW/C 75:25 a diferentes potenciais, T = 25°C. 70
- Figura 31 – Espectro XANES na borda L₂ do W para a liga PtW/C 75:25 a diferentes potenciais, T = 25°C. 71
- Figura 32 – Espectro XANES na borda L₃ do W para a liga PtW/C 75:25 a diferentes potenciais, T = 25°C. 72
- Figura 33 – Curvas potencial-corrente na célula a combustível unitária operando com metanol 2molL⁻¹ usando catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico (PtOs/C e PtW/C) no ânodo e no cátodo Pt/C E-TEK, a 70°C, 1 atm de Pressão de O₂, membrana de Nafion117. 73
- Figura 34 - Curvas da diferença de potencial na célula em função da densidade de corrente para a célula a combustível operando com metanol 2molL⁻¹ usando diferentes catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico no ânodo e no cátodo Pt/C E-TEK, a 70°C, 1 atm P_{O₂}, Nafion117. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre as células a combustível	12
Tabela 2 - Porcentagens atômicas para as relações atômicas obtidas para diversas ligas conforme análises por EDX.	45
Tabela 3 – Tamanho do cristalito e parâmetros de rede dos catalisadores preparados.	46
Tabela 4 – Valores dos tamanhos de partículas obtidos através da microscopia eletrônica de transmissão e de difração de raios X.	53

RESUMO

A sociedade moderna depende integralmente da produção e consumo de energia em seu dia a dia desde cozinhar, ter energia elétrica, transporte, e para processos industriais. O aumento da demanda de energia elevou também os níveis de poluição, o que produz efeitos diretos na saúde do homem. Desta forma, o homem tem que pesquisar novas formas de energia, que em condições ideais, deve ser gerada de forma limpa. Uma alternativa para que se possa enfrentar este problema é a conversão eletroquímica de energia, a qual pode ser realizada de forma eficiente e limpa através das células a combustível. Existe um interesse muito grande em células que oxidam metanol como combustível, para a aplicação em veículos e equipamentos portáteis. No entanto, para se implementar estas células, é necessário um grande progresso na caracterização dos fenômenos eletroquímicos associados a esta reação, tanto em nível fundamental quanto tecnológico.

No presente trabalho foram desenvolvidos catalisadores de PtW, PtOs, PtRuW, PtWOs, suportados em carbono de alta área superficial, para a oxidação de metanol. Os catalisadores foram preparados através da redução por ácido fórmico e através do método de Bonnemann. As composições dos materiais foram determinadas por EDX. O tamanho médio das partículas foi obtido por TEM, e foi comparado ao tamanho médio dos cristalitos à partir dos difratogramas de raios X. Os estudos eletroquímicos foram realizados através de voltametrias cíclicas e curvas corrente potencial de estado estacionário utilizando-se a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Foram feitas também medidas de EXAFS nos catalisadores mais promissores. Os catalisadores possuem atividade na faixa de potencial de interesse, e foram feitos alguns testes em células a combustível.

ABSTRACT

Modern society integrally depends on the production and consumption of energy for its activities like cooking, lighting and transportation and also for industrial processes. The increase in the demand for energy increases the levels of pollution, which has a direct negative effect in human health. Thus, it is imperative to search for new power sources which, under ideal conditions, do not pollute the environment. One of the alternatives to attack this problem is the electrochemical energy conversion of chemical energy into electricity which can be carried out in an efficient and clean way with fuel cells. Presently, there is a great interest in fuel cells that oxidize methanol directly, for application in vehicles, portable devices and distributed generation. To make these cells a reality it is still necessary much progress in the understanding of the electrodic phenomena associated to the oxidation of methanol, and in the development of suitable electrocatalysts, at both the fundamental and the technological levels.

In this work, PtW; PtOs, PtRuW and PtWOs eletrocatalysts, supported on high surface area carbon, for the direct oxidation of methanol were developed. The catalysts were prepared by reduction with formic acid of the corresponding precursors and by Bonnemann's method. Their composition was determined by XRD. The average particle size was determined from TEM, and the results compared to crystallite sizes determined from x-ray diffractograms. The electrochemical studies were carried out with cyclic voltammetry and steady state polarization curves using the thin porous coating electrode technique. Some catalysts were also studied by the EXAFS technique. The catalysts prepared show activity in the potential region of interest, and some of them were tested in single fuel cells.

CAPÍTULO I

I – Introdução

A crescente preocupação com o aumento da poluição, principalmente nos grandes centros urbanos, é grande motivador para pesquisar novas tecnologias não-poluentes e promover o aumento da eficiência na utilização das fontes energéticas já existentes. O aumento da poluição afeta diretamente a saúde do homem, implicando em altos custos gerados com as suas conseqüências. Desta forma, estimula-se o investimento na pesquisa de métodos de geração de energia não-poluentes e mais eficientes.

No início dos anos 60, os processos eletrocatalíticos envolvidos na oxidação de compostos orgânicos tornaram-se objeto de interesse crescente [1]. Nesta área de investigações, as células a combustível têm atraído muita atenção como uma alternativa para a tecnologia de motores a combustão interna. Isto porque oferecem numerosas vantagens, incluindo baixa emissão de poluentes, alta eficiência e confiabilidade [2], possível uso em equipamentos portáteis, modularidade, rapidez na resposta, flexibilidade no uso de combustíveis e funcionamento limpo e silencioso. O grande progresso econômico e industrial acarretou um enorme aumento da demanda de energia tanto a nível global como individual [3].

Uma grande parcela da energia atualmente utilizada é gerada a partir de combustíveis fósseis ou renováveis, geralmente utilizados em máquinas térmicas para a geração de eletricidade, em veículos, em caldeiras industriais etc. Porém, as máquinas térmicas têm reconhecidamente uma baixa eficiência e produzem quantidades consideráveis de poluentes como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados extremamente nocivos à saúde, responsáveis ademais pela chuva ácida e o efeito estufa. Apesar do esgotamento dos

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

